

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 4 月 29 日 (29.04.2004)

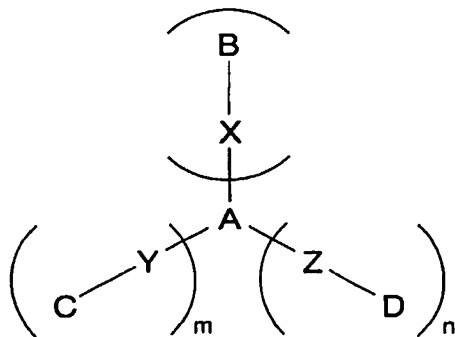
PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/036315 A1

- (51) 国際特許分類⁷: G03F 7/039, C07C 39/17, 69/736, C07D 309/04
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/011137
- (22) 国際出願日: 2003 年 9 月 1 日 (01.09.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2002-300144 2002 年 10 月 15 日 (15.10.2002) JP
特願 2003-112458 2003 年 4 月 17 日 (17.04.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 出光興産株式会社 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒100-8321 東京都千代田区丸の内三丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 上田 充 (UEDA, Mitsuru) [JP/JP]; 〒152-8550 東京都目黒区大岡山 2-1 2-1 東京工業大学内 Tokyo (JP). 石井 宏寿 (ISHII, Hirotochi) [JP/JP]; 〒299-0107 千葉県市原市姉崎海岸 1 番地 1 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 渡辺 喜平 (WATANABE, Kihel); 〒101-0041 東京都千代田区神田須田町一丁目 2 6 番 芝信神田ビル 3 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
— 補正書
- 補正されたクレームの公開日: 2004 年 6 月 3 日
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PHOTORESIST BASE MATERIAL, METHOD FOR PURIFICATION THEREOF, AND PHOTORESIST COMPOSITIONS

(54) 発明の名称: フォトレジスト基材及びその精製方法、並びにフォトレジスト組成物

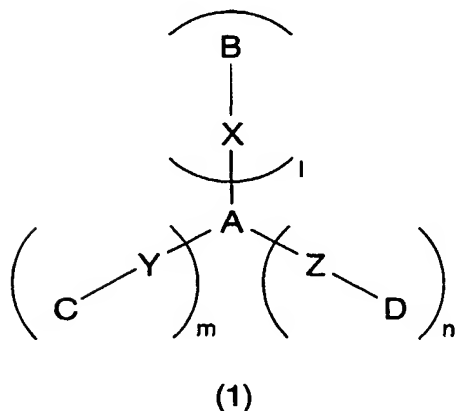


(1)

(57) Abstract: Photoresist base materials consisting of extreme ultraviolet sensitive organic compounds represented by the general formula (1): (1) [wherein A is a central structure consisting of an aliphatic group having 1 to 50 carbon atoms, an aromatic group having 6 to 50 carbon atoms, an organic group bearing both, or an organic group having a cyclic structure formed by repetition of these groups; B to D are each an extreme ultraviolet sensitive group, a group exhibiting a reactivity on the action of a chromophore sensitive to extreme ultraviolet rays, a C₁₋₅₀ aliphatic or C₆₋₅₀ aromatic group having such a group, an organic group having both groups, or a substituent having a branched structure; X to Z are each a single bond or an ether linkage; 1 to n are integers of 0 to 5 satisfying the relationship: 1 + m + n ≥ 1; and A to D may each have a heteroatom-bearing substituent]. The invention provides photoresist base materials and photoresist compositions which enable ultrafine lithography with extreme ultraviolet rays or the like.

(57) 要約:

下記一般式（１）で表される極端紫外光反応性有機化合物からなるフォトレジスト基材。



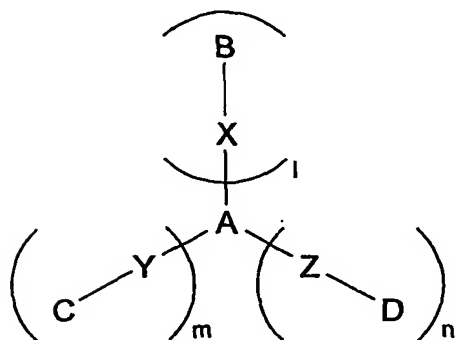
〔式中、Aは、炭素数１～５０の脂肪族基、炭素数６～５０の芳香族基、これらを同時に含む有機基、これらの基が繰り返された環状構造の有機基からなる中心構造であり、B～Dは、極端紫外光反応性基、極端紫外光に活性なクロモフォア的作用に対し反応性を有する基、これらの反応性基を含む、炭素数１～５０の脂肪族基、炭素数６～５０の芳香族基、これらを同時に含む有機基、分岐構造からなる置換基であり、X～Zは、単結合又はエーテル結合であり、１～nは、１＋m＋n ≥ １を満たす０～５の整数であり、A～Dは、ヘテロ原子を有する置換基を含んでいてもよい。〕

これにより、極端紫外光等による超微細加工が可能な、フォトレジスト基材及びその組成物を提供することができる。

補正書の請求の範囲

[2004年2月3日(03.02.2004)国際事務局受理：出願当初の請求の範囲1及び3-20は補正された；出願当初の請求の範囲21は取り下げられた；他の請求の範囲は変更なし。(8頁)]

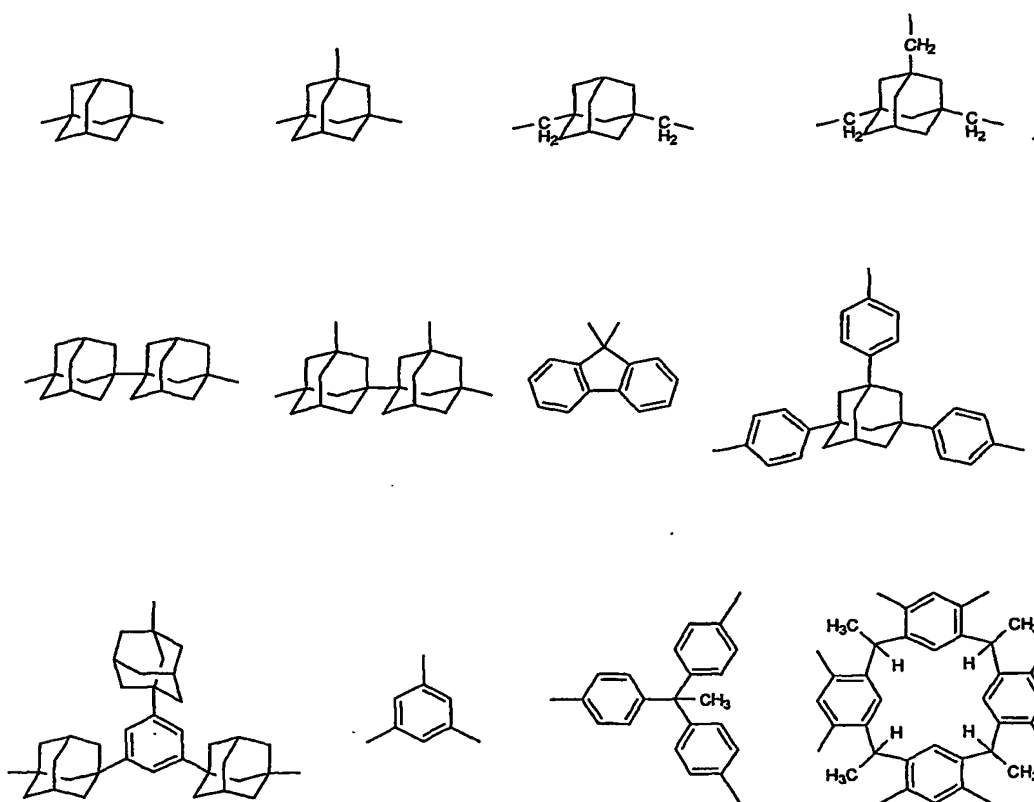
1. (補正後) 下記一般式(1)で表される極端紫外光反応性有機化合物からなるフォトレジスト基材。



5

(1)

[式中、Aは、



で表される有機基であり、

B、C及びDは、相互に独立な、極端紫外光反応性基、極端紫外光に活性なク

クロモフォアの作用に対し反応性を有する基、又は



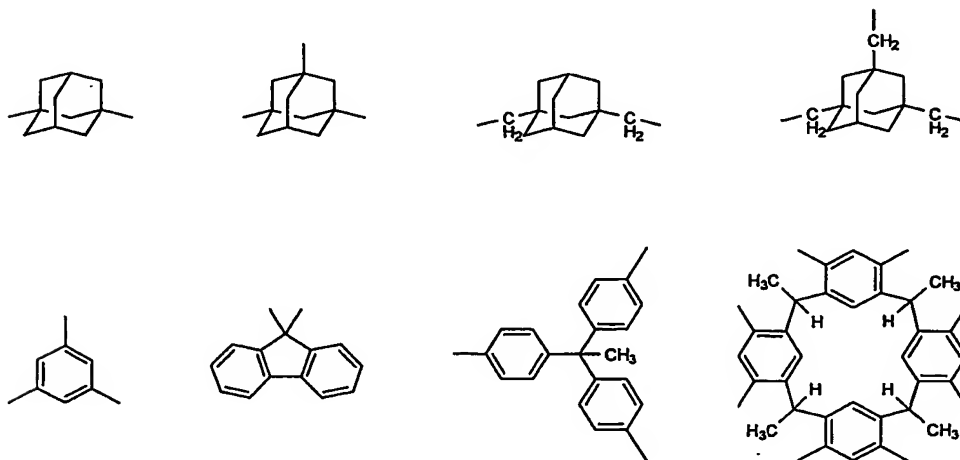
[Ar は、RO- 及び／又は ROCO- (R、RO- 及び ROCO- は、極端紫外光反応性基又は極端紫外光に活性なクロモフォアの作用に対し反応性を有する基である) で置換されたフェニル基又はナフチル基である。]

で表される有機基であり、

X、Y 及び Z は、相互に独立な、単結合又はエーテル結合であり、 $1+m+n=2、3、4$ 又は 8 である。]

- 10 2. 前記極端紫外光反応性有機化合物が、室温下においてアモルファス状態であり、分子の平均直径が 2 nm 以下である請求の範囲第 1 項記載のフォトレジスト基材。

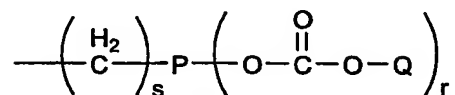
3. (補正後) 前記 A が、



で表される有機基であり、

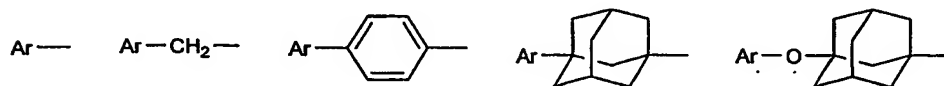
前記 B、C 及び D が、水素原子、tert-ブチル基、tert-ブチロキシ

カルボニルメチル基、*tert*-ブチロキシカルボニル基、1-テトラヒドロピラニル基、1-テトラヒドロフラニル基、1-エトキシエチル基、1-フェノキシエチル基、

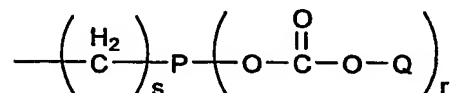


- 5 [Pは、炭素数6～20の(r+1)価の芳香族基であり、Qは、炭素数4～30の有機基であり、rは、1～10の整数であり、sは、0～10の整数である。]

で表される有機基、又は



- 10 [Arは、RO-及び/又はROCO- (Rは、水素、*tert*-ブチル基、*tert*-ブチロキシカルボニルメチル基、*tert*-ブチロキシカルボニル基、1-テトラヒドロピラニル基、1-テトラヒドロフラニル基、1-エトキシエチル基、1-フェノキシエチル基、又は



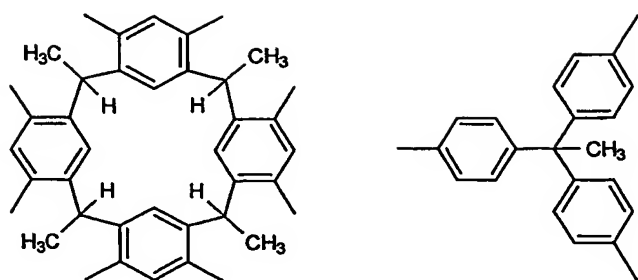
- 15 [Pは、炭素数6～20の(r+1)価の芳香族基であり、Qは、炭素数4～30の有機基であり、rは、1～10の整数であり、sは、0～10の整数である。]

で表される有機基である)で置換されたフェニル基又はナフチル基である。]

で表される有機基であり、

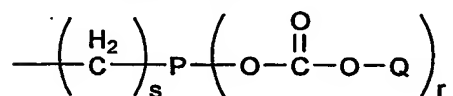
- 20 前記X、Y及びZが、相互に独立な、単結合又はエーテル結合である請求の範囲第1項記載のフォトレジスト基材。

4. (補正後) 前記Aが、



で表される有機基であり、

- 前記B、C及びDが、水素原子、tert-ブチル基、tert-ブチロキシカルボニルメチル基、tert-ブチロキシカルボニル基、1-テトラヒドロピ
5 ラニル基、1-テトラヒドロフラニル基、1-エトキシエチル基、1-フェノキシエチル基、又は

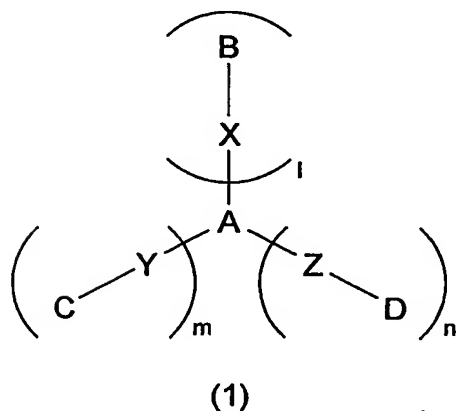


- [Pは、炭素数6～20の(r+1)価の芳香族基であり、Qは、炭素数4～3
0の有機基であり、rは、1～10の整数であり、sは、0～10の整数であ
10 る。]

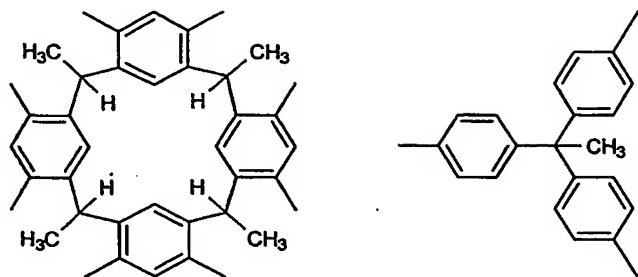
で表される有機基であり、

前記X、Y及びZが、エーテル結合である請求の範囲第3項記載のフォトレジ
スト基材。

- 15 5. (補正後) 下記一般式(1)で表される感放射線性有機化合物からなるフォ
トレジスト基材。

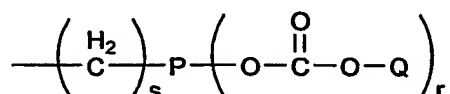


[式中、Aは、



で表される有機基であり、

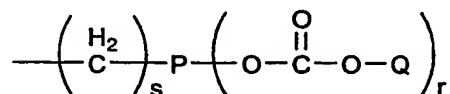
B、C及びDは、相互に独立な、tert-ブチロキシカルボニルメチル基、
5 tert-ブチロキシカルボニル基、又は



[Pは、炭素数6～20の(r+1)価の芳香族基であり、Qは、炭素数4～30の有機基であり、rは、1～10の整数であり、sは、0～10の整数である。]

10 で表される有機基であり、X、Y及びZは、相互に独立な、単結合又はエーテル結合であり、1+m+n=3又は8である。]

6. (補正後) 前記



15 で表される有機基が、4-(tert-ブトキシカルボニルオキシ)ベンジル基、又は3,5-ジ(tert-ブトキシカルボニルオキシ)ベンジル基である請求の範囲第5項記載のフォトレジスト基材。

7. (補正後) 前記放射線が、極端紫外光又は電子ビームである請求の範囲第5
20 項記載のフォトレジスト基材。

8. (補正後) 前記B、C及びDのうち、少なくとも一つが水素原子であり、前記X、Y及びZが、エーテル結合である請求の範囲第1項～第7項のいずれか一

項記載のフォトレジスト基材。

9. (補正後) 塩基性不純物の含有量が10ppm以下である請求の範囲第1項～第7項のいずれか一項記載のフォトレジスト基材。

5

10. (補正後) 請求の範囲第1項～第7項のいずれか一項記載のフォトレジスト基材を含む固形分と、溶媒とを含むフォトレジスト組成物。

10 11. (補正後) 請求の範囲第9項記載のフォトレジスト基材を含む固形分と、溶媒とを含むフォトレジスト組成物。

12. (補正後) さらに、光酸発生剤を含む請求の範囲第10項又は第11項記載のフォトレジスト組成物。

15 13. (補正後) 請求の範囲第1項～第7項のいずれか一項記載のフォトレジスト基材を酸性水溶液で洗浄し、イオン交換樹脂で処理するフォトレジスト基材の精製方法。

20 14. (補正後) 前記酸性水溶液が、酢酸水溶液である請求の範囲第13項記載のフォトレジスト基材の精製方法。

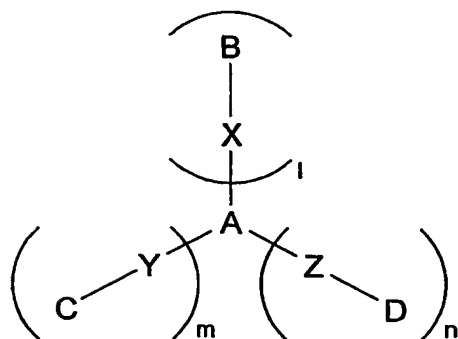
25 15. (補正後) 塩基性不純物の含有量を10ppm以下にすることによる請求の範囲第1項～第7項のいずれか一項記載のフォトレジスト基材の放射線感度向上方法。

25

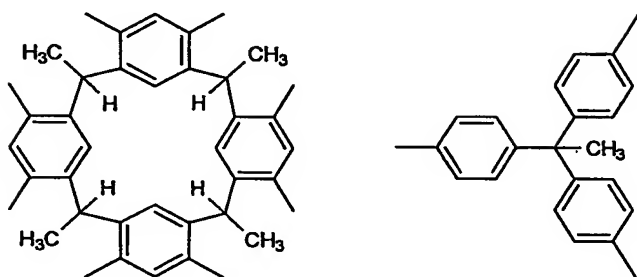
16. (補正後) 請求の範囲第10項又は第11項記載のフォトレジスト組成物を用いるリソグラフィーによる微細加工方法。

30 17. (補正後) 請求の範囲第10項又は第11項記載のフォトレジスト組成物を用いて作製した半導体装置。

18. (補正後) 下記一般式 (1) で表される有機化合物。



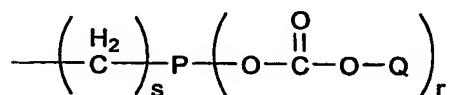
[式中、Aは、



5

で表される有機基であり、

B、C及びDは、相互に独立な、tert-ブチロキシカルボニルメチル基、tert-ブチロキシカルボニル基、又は



- 10 [Pは、炭素数6～20の(r+1)価の芳香族基であり、Qは、炭素数4～30の有機基であり、rは、1～10の整数であり、sは、0～10の整数である。]

で表される有機基であり、X、Y及びZは、相互に独立な、単結合又はエーテル結合であり、1+m+n=3又は8である。]

15

19. (補正後) 塩基性不純物の含有量が10ppm以下である請求の範囲第18項記載の有機化合物。

20. (補正後) 請求の範囲第18項記載の有機化合物を酸性水溶液で洗浄し、イオン交換樹脂で処理する有機化合物の精製方法。